Über das

3-Thiopyrin und das 3-Selenopyrin

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Hahn
aus Prausnitz i/Schlesien.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1905.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

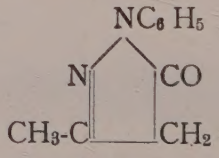
gewidmet.

Einleitung.

Durch die Entdeckung der Kondensationsfähigkeit der Ester der Ketonsäuren mit Phenylhydrazin und seinen Derivaten wurde der wissenschaftlichen Forschung innerhalb der organischen Chemie ein neues, grosses Arbeitsfeld erschlossen:

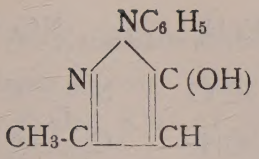
Die Chemie der Pyrazole und Pyrazolone.

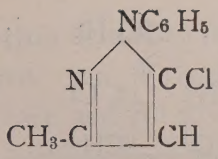
Beide Körperklassen sind eingehend studiert worden. Die meisten Untersuchungen über Pyrazolone gehen vom 1-Phenyl 3-Methyl 5-Pyrazolon aus, welches durch Kondensation von Acetessigester und Phenylhydrazin zuerst von Knorr[1] erhalten wurde.



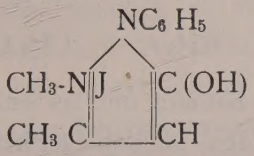
Dieses Pyrazolon kann ausser in dieser Form auch noch in der sogenannten Hydroxylformel reagieren, z. B. bei Einwirkung von Chloriden des Phosphors, indem hierbei, wie Michaelis und Röhmer[2] nachgewiesen haben, 5 Chlorpyrazol entsteht.

1) Annalen 238, 148,
2) Berichte 31, 2907.



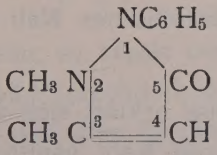


Wie wir sehen, enthält dies Pyrazolon ein tertiäres N-Atom, welches analog, wie das der tertiären Amine, ebenfalls die Fähigkeit hat, Jodmethyl zu addieren. Auf diese Weise entsteht aus dem Pyrazolon das Antipyrin und zwar zunächst das jodwasserstoffsaure Salz:

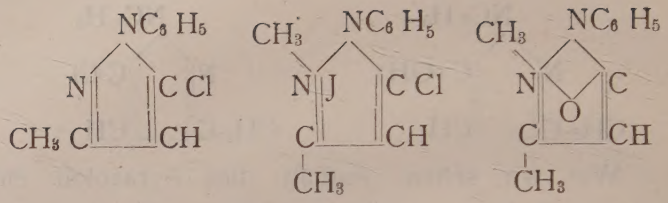


aus welchem man durch Zusatz von Alkali leicht das freie Antipyrin erhält.

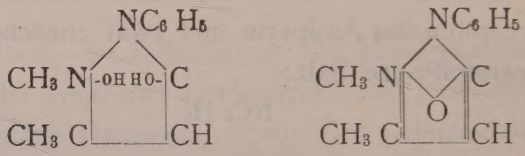
Wenn hierbei das 2 N-Atom wieder dreiwertig wird und die C(OH)-Gruppe in CO übergeht, so erhält man unter Änderung der Bindung die Knorr'sche Formel des Antipyrins



wenn dagegen an Stelle des Jods das Sauerstoffatom des Hydroxyls an N tritt, so erhält man die Betain-Formel, welche von A. Michaelis angenommen wird. Dass die Betain-Formel die richtige ist, wird auch dadurch bewiesen, dass man durch Ersatz des Halogens in dem Jodmethylat des Chlorpyrazols ebenfalls zum Antipyrin gelangt.



Das Antipyrin ist demnach also ein inneres Salz einer Phenylammoniumbase.



A. Michaelis hat nun, um das Antipyrin als solches zu bezeichnen, den Namen 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-oxypyrazol vorgeschlagen. Diese Formel erklärt das Verhalten und die Bildungsweise aus dem Jodmethylat aufs Beste. Es geht daraus hervor, dass sich durch Einwirkung von $POCl_3$ unter Ersatz des Sauerstoffatoms das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazol[1] bildet, und umgekehrt dies Chlormethylat durch alkoholisches Kali wieder in Antipyrin übergeht.

In gleicher Weise erklärt sich auch leicht, dass durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat ein Thiopyrin[2] erhalten werden konnte.

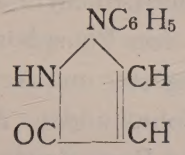
Ungleich weniger als die Reihe der 5 Pyrazolone und ihre Derivate sind die 3 Pyrazolone untersucht worden.

---

1) Michaelis und Pasternack.
2) Bindewald, Dissert. 1902.

Die Kenntnisse, welche wir von denselben haben, verdanken wir den Arbeiten von Fischer, Harries, Knorr, Lederer und Stolz.

Fischer[1] gelang die Herstellung des 1.Phenyl-3 Pyrazolons:



aus Phenylpyrazolin, welches er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrolein erhielt. Dies Phenylpyrazolin geht durch Brom in Chloroformlösung in ein Dibromphenylpyrazolin über, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Bromäthoxyphenylpyrazolin liefert. Letzteres spaltet, mit Salzsäure erhitzt, Chloräthyl ab unter Bildung von Bromoxyphenylpyrazol, das nun durch Natriumamalgam unter Abgabe von Brom in ein Oxyphenylpyrazol übergeht.

Lässt man auf β-Jodpropionsäure[2] Phenylhydrazin einwirken, so erhält man als Einwirkungsprodukt 1-Phenyl 3-Pyrazolidon, das durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid[3] in 1-Phenyl 3-Pyrazolon übergeht.

Auch durch Kondensation von β-Chlormilchsäure mit primärem Phenylhydrazin erhält man 1-Phenyl 3-Pyrazolon.[4]

---

1) Annalen 239, 194.
2) Journal f. pr. Chemie 55, 164.
3) Lederer, Ber. Ref. 25, 376.
4) Chemiker-Zeit. 1893, 1637 (Krauth Patent 71, 253).

1-Phenyl 5-Methyl 3-Pyrazolon [1] entsteht durch Wechselwirkung von β-Halogenbuttersäure und Phenylhydrazin und Oxydation des entstandenen Pyrazolons mit Quecksilberoxyd. Ebenso zeigte Stolz,[2] dass sich 1-Phenyl 5-Methyl 3-Pyrazolon in geringen Mengen neben 1-Phenyl 3-Methyl 5-Pyrazolon, bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine Lösung von Acetessigester und Acetyl- oder Benzoylphenylhydrazin in Toluol bildet. Alle diese Methoden lieferten aber die 3-Pyrazolone nur in schlechter Ausbeute oder das Ausgangsmaterial war schwer zu beschaffen. In neuerer Zeit hat C. Mayer im hiesigen Laboratorium eine bei weitem bessere Methode zur Darstellung der 3-Pyrazolone aufgefunden, bei dem er von den oben von Stolz angegebenen Beobachtungen ausging.

Mayer liess zu diesem Zweck das Phosphortrichlorid direkt auf ein Gemisch von Acetessigester und β-Acetyl oder Benzoylphenylhydrazin einwirken. Hierbei entsteht zunächst Acetessigsäurechlorid, welches sich mit der Benzoylverbindung in Benzoylchlorid und Acetessigsäurephenylhydrazid umsetzt, welch letzteres unter Austritt von Wasser in das 1-Phenyl 5-Methyl 3-Pyrazolon übergeht.

Bei Verwendung von β-Acetylphenylhydrazin zur Herstellung dieses Pyrazolons spielt sich der Prozess natürlich in denselben Hauptphasen ab, nur dass sich hierbei Acetylchlorid und dessen Umsetzungsprodukte bilden. Aus der durch die Reaktion ge-

1) Böhringer Patent, 538, 34.
2) 3, Harries, Ber. 29, 519.

bildeten festeren Masse wird das 3-Pyrazolon isoliert, indem man dieselbe in Salzsäure löst und das Pyrazolon durch Neutralisieren mit Ammoniak ausfällt. Auf diese Weise gelingt es leicht, das 1-Phenyl 5-Methyl 3-Pyrazolon in grossen Mengen zu erhalten. Es musste von grossem Interesse sein, die Erfahrungen, die in der 5-Reihe der Pyrazolone gemacht waren, auch auf die 3-Pyrazolone nutzbar anzuwenden. Von vornherein liess sich annehmen, dass sich eine grosse Ähnlichkeit der Verbindungen herausstellen würde, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

Michaelis und Mayer erhielten durch Einwirkung von $PO Cl_3$ auf das 3-Pyrazolon ein 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazol als gelbes Öl. Im Grossen und Ganzen gleicht der Verlauf des chemischen Prozesses hier demjenigen in der 5-Reihe. Als hauptsächlicher Unterschied wäre die höhere Temperatur von 210° zu seiner Bildung anzuführen. Dies Chlorpyrazol ist ein äusserst reaktionsfähiger Körper, und bildet die Muttersubstanz für eine grosse Zahl von Derivaten der 3-Pyrazolone, namentlich für die 3 Thio- und Selenopyrine.

Lederer gelang die Herstellung eines Isoantipyrins, indem er auf 1-Phenyl-5-Methylpyrazolon Jodmethyl einwirken liess. Dies Isopyrin erwies sich als starke Base, die sich jedoch nach seinen Angaben im Gegensatz zum Antipyrin als stark giftig kennzeichnete.

Dasselbe Isopyrin erhielten Michaelis und Mayer durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumaethylat auf 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.

Das 3-Chlorpyrazol liefert mit Jodmethyl ein Additionsprodukt, welches unter dem Einfluss von Kaliumsulfhydrat das Thiopyrin der 3-Reihe liefert, dessen nähere Untersuchung der Zweck dieser Arbeit ist.[1]

Dies Thiopyrin, zweckmässig 3-Thiopyrin bezeichnet, zeigte sich, wie leicht erklärlich, in vielen Punkten seiner Schwesterverbindung aus der 5 Reihe sehr ähnlich. Es erwies sich als schwache Base, ein salzsaures Salz konnte in fester Form nicht erhalten werden, zum Unterschied vom Thiopyrin der 5-Reihe, leicht dagegen ein jodwasserstoffsaures Salz. Die Addition von Jodmethyl gelang leicht in der Kälte, die der Aethyl- und Propylverbindung erst bei höherer Temperatur. Als charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen ist das Fallen der Schmelzpunkte anzuführen. Ferner fällt die leichte Oxydierbarkeit des Schwefels durch Chlor ins Auge, auch darin gleicht das Thiopyrin dieser Reihe dem der 5-Reihe. Die Darstellung des Trioxyds gelang auch leicht in der 3-Reihe aus dem Jodmethylat des Chlorpyrazols, durch Einwirkung von schwefeligsaurem Kali. Mit Benzoylchlorid reagierte das 3-Thiopyrin ebenfalls sehr leicht. Destilliert man das Thiopyrin oder sein Jodmethylat, in welchem ja das Jodatom an den Stickstoff, die Methylgruppe am Schwefel gebunden ist, bei gewöhnlichem Druck, so tritt lebhafte Zersetzung ein, anders, wenn man die Destillation des Jodmethylats im Vakuum vornimmt.

---

1) Mayer, Dissert. 1903.

Bei diesem Prozess spaltet sich glatt Jodmethyl ab und man erhält die Pseudoverbindung als farbloses Oel, in gleicher Weise wie in der 5-Reihe.

Diese Pseudoverbindung erwies sich als stärkere Base als das Thiopyrin selbst, es war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren, woraus es durch Wasser wieder ausgeschieden wurde. Das salzsaure Salz erhält man durch Eindunsten der salzsauren Lösung des Pseudothiopyrins, ebenso auch durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung desselben. Durch Brom erhält man direkt ein Substitutionsprodukt, indem das Brom in die 4-Stellung tritt, wie ja überhaupt diese Stellung gegen Halogene die bevorzugte in dieser ringförmigen Verbindung ist.

Mit Silbernitrat entsteht kein Niederschlag, ein Beweis, dass das Bromatom in den Kern getreten ist. Durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man als Oxydationsprodukt ein Sulfon, welches 2 Sauerstoffatome am Schwefel gebunden enthält.

Eine äusserlich erkennbare Einwirkung etwa eine Temperaturerhöhung konnte hierbei in der 3-Reihe nicht konstatiert werden, sodass die nötige Wärmemenge resp. Reaktionswärme von aussen zugeführt werden musste, zum Unterschied von der 5-Reihe der Pyrazolone. Die Anlagerung von Alkyljodiden gelang dagegen bei der Pseudoverbindung schwerer, als beim Thiopyrin selbst, und zwar nur bei Anwendung höherer Temperatur, glich aber hierin auch der Pseudoverbindung in der 5-Reihe.

Wenn wir den merkwürdigen Parallelismus betrachten, der zwischen dem Schwefel und Selen in vielen Beziehungen herrscht, so konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass es auch gelingen würde, an Stelle des Sauerstoffatoms im Antipyrin Selen einzuführen. In der Tat gelang es Michaelis und Stein relativ leicht, dieses Selenopyrin zu erhalten, indem sie Selenkalium auf Antipyrinchlorid in einer Wasserstoffatmosphäre einwirken liessen. Auf dieselbe Weise erhielt ich auch in der Reihe der 3-Pyrazolone ein 3-Selenopyrin bezw. 1-Phenyl-2-5-Dimethyl-2-3-Selenopyrin, indem ich vom Jodmethylat oder Chlormethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazols ausging. Die Herstellung dieses 3-Selenopyrins war insofern schwieriger als das Jodmethylat auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, sodass, wie auch im praktischen Teil angegeben ist, nur mit kleinen Mengen gearbeitet werden konnte. Die Ausbeuten an Selenopyrin waren auch hier bedeutend geringer, als in der 5-Reihe.

Das Selenopyrin der 3-Reihe unterscheidet sich schon äusserlich dadurch von der 5-Verbindung, dass es in farblosen höchstens schwach gelblich gefärbten Blättchen krystallisiert, während das 5-Selenopyrin ganz schöne intensiv gelb gefärbte Kristalle bildet. Dagegen stimmen die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen völlig überein, indem beide bei 168 ° schmelzen, während die oben angeführten beiden Thiopyrine grosse Differenzen in ihren Schmelzpunkten aufzuweisen haben.

In dieser Beziehung besteht eine Analogie des 3-Selenopyrins und des Antipyrins, indem sowohl das 5-Antipyrin als auch das 3-Antipyrin resp. Isopyrin bei 113° schmelzen. Das Selenopyrin der 3-Reihe zeigt ebenfalls nur schwach basische Eigenschaften. Ein salzsaures Salz konnte auch hier in fester Form nicht erhalten werden, es entsteht auch nur ein leicht zersetzliches jodwasserstoffsaures Salz. Die Anlagerung der Jodalkyle vollzog sich hier schon in der Kälte, analog wie in der 5-Reihe.

Bringt man Brom mit dem 3-Selenopyrin zusammen, so erhält man als Endprodukt der Einwirkung ein Tetrabromid. Letzteres spaltete beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol leicht zwei Bromatome ab, ein Beweis für die lockere Bindung zweier Bromatome, indem es hierbei in ein Dibromid überging. Bei dem Versuche aus letzter Verbindung durch Behandeln mit Soda ein Monobromid zu erzielen, stellte ich fest, dass hierbei durch eine interessante Reaktion das Selen aus der Verbindung völlig abgespalten wurde. Beim Schütteln dieses Dibromids mit wässeriger Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur, tritt allmählig Entfärbung des Reaktionsgemisches unter Abspaltung von Selenopyrin ein.

Aus der abfiltrierten Lösung, deren weitere Behandlungsweise im praktischen Teil näher angegeben ist, erhielt ich so das Brommethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols, indem ein Bromatom sowohl, als auch das Selenatom eliminiert wurden und in dem Rückstande der anorganischen Salze als Bromnatrium

und selenigsaures Natrium nachgewiesen werden konnten. In Bezug auf den chemischen Prozess, der sich bei diesem Vorgang abspielt, weise ich hier auf den praktischen Teil hin. Durch Destillation dieses Brommethylates bei gewöhnlichem Druck erhielt ich unter Abspaltung von Brommethyl, welches aufgefangen und verdichtet wurde, eine gelbe ölige Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch, die nach nochmaliger Auflösung in Äther und Destillation konstant bei 255 ° in der Hauptmenge, die letzten Anteile bei 260 °, überging. Diese Verbindung erwies sich nach der Analyse als das 1-Phenyl-5-Methylpyrazol.

Zu dieser Verbindung waren schon vorher Claisen und Roosen auf anderem Wege gelangt, indem sie entweder Phenylhydrazin auf das Natriumsalz des Oxymethylenacetons einwirken liessen oder die 1-Phenyl-5-Methyl-3-Carbonsäure der Destillation unterwarfen.

Auch Knorr[1] hatte diese Verbindung vom Aethyliden- und Acetylacetessigester ausgehend dargestellt.

Das von mir durch Destillation des Brommethylats des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols erhaltene bei 255 ° übergehende Öl, erwies sich als identisch mit dem von Claisen hergestellten 1-Phenyl-5-Methylpyrazol, erkennbar am Geruch, Siedepunkt und durch das Verhalten des Jodmethylates. Beide Verbindungen erwiesen sich als unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, verdünnten Säuren und

1) Ber. 20, 1101; 22, 172.

zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Bei längerem Stehen des Pyrazols mit verdünnter Salzsäure konnte ein salzsaures Salz erhalten werden, welches sich auf Zusatz von Wasser wieder zersetzte. Weitere Untersuchungen konnten leider wegen zu geringer Ausbeute an 1-Phenyl-5-Methylpyrazol nicht vorgenommen werden.

Erhitzt man Selenopyrin oder sein Jodmethylat bei gewöhnlichem Druck, so zersetzen sich diese Körper, analog wie diejenigen der 5-Reihe.

Durch Destillation des Jodmethylats im Vacuum erhält man die Pseudoverbindung als ein hellgelbes Öl bei 13 mm Druck und 195 ° C. Diese Pseudoverbindung erwies sich als stärkere Base, als das Selenopyrin, da leicht ein salzsaures Salz hergestellt werden konnte. Sie war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, verdünnten Säuren, glich also hierin ihrer Parallelverbindung in der 5-Reihe. Jodalkyle wurden nur bei höherer Temperatur addiert.

Lässt man Brom auf 3-Pseudoselenopyrin einwirken, so erhält man ein Tetrabromid, welches ebenfalls leicht Brom und Bromwasserstoff unter Übergang in ein Monobromid abspaltet. Bei der Pseudoverbindung werden also durch Behandeln mit Soda nur 3 Bromatome eliminiert, während das Selenatom selbst in der Verbindung erhalten bleibt.

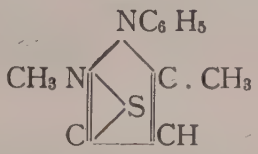
Vorliegende Arbeit sollte den Zweck verfolgen, einen Vergleich der Eigenschaften der Thiopyrine und der Selenopyrine der 5-Reihe und der 3-Reihe aufzustellen, ihre bemerkenswerten Analoge und

Unterschiede aufzufinden, um zur näheren Erkenntnis dieser Verbindungen beizutragen.

Es ergibt sich, aus den Resultaten ersehen, dass beide Thiopyrine mehr Analogieen aufzuweisen haben. als die entsprechenden Selenopyrine. Der Hauptunterschied des Selenopyrins der 3-Reihe von dem der 5-Reihe liegt darin, dass man bei ersterem durch Abbau vom Dibromid bis zu einem Pyrazol gelangen kann, während dies in der 5 Reihe bis jetzt nicht möglich ist.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl -2,5-Dimethyl -2,3-Thiopyrazol.



Als Ausgangspunkt für die Darstellung des Thiopyrins diente hier entweder das Chlormethylat oder das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazol. Michaelis und Mayer stellten zuerst das 3-Thiopyrin durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazols in absolut alkoholischer Lösung her. Zu diesem Zweck wurde Letztere in absolutem Alkohol gelöst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammen gebracht. Unter starker Erwärung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff — erstere musste teilweise durch Abkühlen gemässigt werden — trat unter Abscheidung von Chlorkalium die Thiopyrinbildung ein. Nun wurde vom gebildeten Chlorkalium abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das ausgeschiedene Kaliumcarbonat wurde wiederum durch Filtrieren entfernt

und die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein braungefärbter, stark nach Schwefelalkyl riechender Rückstand, welcher das gesuchte Thiopyrin enthielt. Dieser Rückstand wurde häufig mit Chloroform am Rückflusskühler ausgekocht, um die anorganischen Substanzen völlig zu entfernen, das Chloroform vorsichtig verdunstet und das jetzt hinterbleibende Reaktionsprodukt schliesslich aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle oder aus Toluol umkrystallisiert. Etwas leichter erhielt ich das Thiopyrin auch direkt aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazols, indem ich letzteres in heisser absolut alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammen brachte. Unter schwacher Temperaturerhöhung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff trat auch hier die Thiopyrinbildung ein, indem sich Chlorkalium und Jodkalium als unlöslich ausschieden.

Die weitere Behandlungsweise des gebildeten Thiopyrins entsprach ganz oben angeführter Methode.

Bei weitem zweckmässiger als diese Methode, ist die in der 5-Reihe zuerst von Besson angewandte Herstellungsweise von Thiopyrin. Ich löste zu diesem Zweck das vorher schon angeführte Jodmethylat des Chlorpyrazols in heissem Wasser auf, und fügte hierzu eine wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat im Überschuss. Hat man nicht in zu verdünnten Lösungen gearbeitet, so tritt die Bildung des Thiopyrins sofort ein, indem es sich in farblosen Blättchen ausscheidet, sonst fällt es erst während und nach dem Erkalten der heissen Flüssigkeit aus.

In analoger Weise gelang es mir auch durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das Jodmethylat des Chlorpyrazols die Bildung von Thiopyrin herbeizuführen, nur ist hier der Verlauf der Reaktion ein etwas langsamerer. Die Ausbeuten an Thiopyrin waren dieselben, ob man in alkoholischer oder wässeriger Lösung arbeitete. Bei Anwendung von Schwefelammonium war die Ausbeute etwas geringer.

Die Gleichung, nach welcher die Bildung des Thiopyrins vor sich geht, ist folgende:

1. $C_{11} H_{12} N_2 Cl_2 + 2 K SH$
$= C_{11} H_{12} N_2 S + 2 K Cl + H_2 S.$

2. $C_{11} H_{12} N_2 ClJ + 2 K SH$
$= C_{11} H_{12} N_2 S + K Cl + KJ + H_2 S.$

Eine gleichzeitige Bildung von Antipyrin konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Das ausgeschiedene Thiopyrin wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und öfters aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt von 136° und erwies sich als analysenrein. Das Thiopyrin zeigt den Charakter einer schwachen Base und gibt mit schwefliger Säure den charakteristischen gelben Niederschlag. Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol, leichter in den oben angeführten heissen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther. Zur Feststellung der Löslichkeit in Wasser wurde eine Löslichkeitsbestimmung nach V. Meyer ausgeführt.

Unbestimmte Mengen von Thiopyrin wurden in heissem Wasser gelöst und 36 Stunden lang stehen gelassen, um eine quantitative Ausscheidung des

Thiopyrins aus der heissen Lösung zu ermöglichen. Nach Feststellung der Temperatur der Flüssigkeit wurde letztere von dem ausgeschiedenen Tiopyrin in ein vorher gewogenes Wägeglas filtriert, gewogen, vorsichtig abgedunstet und schliesslich der Inhalt des Wägeglases bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

16,2344 g der abfiltrierten Flüssigkeit ergaben nach dem Abdunsten und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz des Wägeglases 0,0714 g Thiopyrin.

In 100 g Wasser von 15 ° waren demnach löslich 0,439 g Thiopyrin oder 1 g Thiopyrin ist löslich in 227 g Wasser von 15 ° C.

Schwefelbestimmung.

0,2016 g Substanz ergaben 0,231 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 15,68 %	S = 15,72 %

Sie wurde nach Carius mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr unter Erhitzen auf 250 ° ausgeführt.

Salze des Thiopyrins.

Thiopyrin zeigt, wie schon erwähnt, den Charakter einer schwachen Base. Versuche, ein salzsaures Salz in fester Form herzustellen, scheiterten, indem aus der Lösung des Thiopyrins in heisser verdünnter Salzsäure stets wieder Thiopyrin auskrystallisierte. Dagegen konnte das

Platindoppelsalz des Thiopyrins

$C_{11} H_{12} N_2 SHCl)_2 Pt Cl_4$.

auf folgende Weise hergestellt werden.

Lässt man zu einer Lösung von Thiopyrin in salzsäurehaltigem Alkohol Plantinchlorid zutropfen, so scheidet sich sofort ein braunroter Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und auf Tontellern im Exsikkator getrocknet. In krystallisierter Form konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Das Salz schmilzt bei 240 ° unter Zersetzung.

Platinbestimmung.

0,2994 g Substanz ergaben 0,0715 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,74 %	Pt = 23,88 %

Jodwasserstoffsaures Thiopyrin.

Mit Jodwasserstoffsäure vereinigt sich Thiopyrin leicht, und zwar gelingt die Herstellung des so entstandenen jodwasserstoffsauren Salzes auf zweierlei Weise.

I. Indem man Thiopyrin in salzsäurehaltigem Wasser auflöst und eine konzentrierte Jodkaliumlösung hinzufügt. Wenn man die Gefässwand mit einem Glasstab reibt, so scheidet sich krystallisiertes, farbloses jodwasserstoffsaures Thiopyrin aus.

II. Auch durch direkte Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf heiss gelöstes Thiopyrin geht die Bildung des Salzes sofort vor sich, indem es sich in nadelförmigen Krystallen auscheidet. Dieselben werden mit Wasser gewaschen und daraus umkrystallisiert. Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von 176 °. Sie ist wenig haltbar und färbt sich leicht gelb.

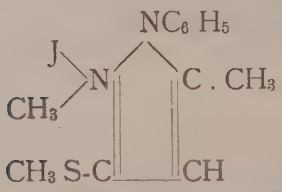
Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Jodbestimmung.

0,1614 g Substanz gaben 0,114 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 38,16 %	J = 38,04 %

Jodmethylat des Thiopyrin.



Lässt man auf trocknes Thiopyrin Jodmethyl direkt einwirken, so geht die Bildung des Jodmethylats unter sehr starker Erwärmung vor sich, sodass sich das Reaktionsgemisch bis zum Sieden erhitzt, und zwar tritt das Jodatom an den Stickstoff in der 2-Stellung, während die CH_3-Gruppe zum Schwefel wandert. Ich löste deshalb, um die Reaktion zu mässigen, zunächst das Thiopyrin in Methylalkohol auf und fügte dann erst die $1^1/_2$ fache Menge Jodmethyl hinzu. Selbst in dieser starken Verdünnung trat noch starke Temperaturerhöhung ein. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, erwärmte ich noch das Reaktionsgemisch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das überschüssige Jodmethyl, sowie der Methylalkohol wurden hierauf abgedunstet und das gebildete Jodmethylat mit Äther ausgefällt. In der Regel scheidet es sich hierbei schon völlig weiss in derben Krystallen ab; dieselben

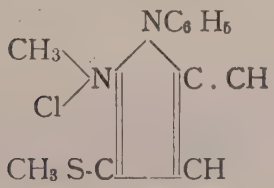
werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von 168 ° und war löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung:

0,2888 g Substanz gaben = 0,1961 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,66 %	J = 36,56 %

Chlormethylat des Thiopyrins.



Diese Verbindung erhielt ich durch Behandeln des vorher beschriebenen Jodmethylats mit Chlorsilber in quantitativer Ausbeute. Zu diesem Zwecke löste ich das Jodmethylat in heissem Wasser und kochte es zwei Stunden lang mit der 1 ½ fachen berechneten Menge frisch gefällten Chlorsilbers, unter häufigem Umschütteln am Rückflusskühler. Hierbei nahm allmählich das Chlorsilber gelbliche Färbung an, ein Zeichen, dass das Jod das Chlor daraus verdrängte. Nach dem Erkalten trennt man das Jodsilber von der Flüssigkeit durch Filtration, wäscht mit kaltem Wasser gut nach und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Erst bei fast vollkommener Trockne blieb das Chlormethylat als farblose krystallinische Masse zurück. Die Verbindung ist

äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zur völligen Reindarstellung löste ich das Chlormethylat in wasserfreiem Alkohol auf und liess im Exsikkator das Lösungsmittel langsam verdunsten. Ich erhielt so reinweisse grosse Krystalle, welche äusserst hygroskopisch waren und nach kurzer Zeit an der Luft zerflossen. Die Krystalle wurden am besten noch mit Äther gewaschen und zeigten dann den Schmelzpunkt von 184 ° (unter Zersetzung).

Chlorbestimmung.

0,1242 g Substanz gaben 0,0694 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,9 %	Cl = 13,76 %

Platinsalz des Chlormethylats des Thiopyrins.

$(C_{11} H_{12} N_2 S CH_3 Cl)_2 Pt Cl_4$

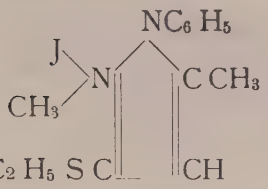
Versetzt man die stark salzsaure Lösung des Chlormethylats des Thiopyrins mit Platinchlorid, so fällt die Verbindung als gelbroter Niederschlag aus, dessen Abscheidung man durch Reiben mit einem Glasstabe sehr beschleunigen kann. Ich filtrierte denselben ab und krystallisierte ihn nach gutem Auswaschen auf dem Filter aus salzsäurehaltigem Alkohol um. Ich erhielt so gelbrote Nadeln, welche bei 205 ° C unter Zersetzung schmolzen.

Platinbestimmung.

0,1528 g Substanz gaben = 0,0357 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,22 %	Pt = 21,4 %

Jodäthylat des Thiopyrin.



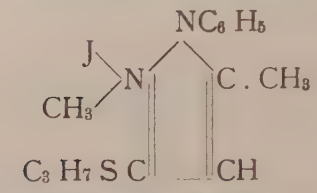
Da die Einwirkung von Jodäthyl auf Thiopyrin träger verläuft, so erhitzte ich 1 Molekül Thiopyrin mit $1^1/_2$ Molekülen Jodäthyl 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt wurde mit absolutem Alkohol aus dem Kolben herausgespült, das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol verdunstet und schliesslich das Jodäthylat mit Äther ausgefällt. Da ein Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser wegen der sehr grossen Löslichkeit des Jodäthylats in diesen Mitteln nicht möglich war, so wurde es öfters in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt, bis es sich in rein weissen Nädelchen ausschied, die auf der Tonplatte getrocknet wurden. Die Verbindung erwies sich als analysenrein und zeigte den Schmelzpunkt von 121°. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist das Jodäthylat sehr leicht löslich, unlöslich aber in Äther.

Jodbestimmung.

0,1684 g Substanz ergab 0,111 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,13 %	J = 35,30 %

Jodisopropylat des Thiopyrins.



In ähnlicher Weise und bei gleicher Temperatur vollzieht sich auch die Bildung des Jodisopropylats des Thiopyrins.

Ich erhitzte Thiopyrin mit einem geringen Überschuss von Isopropyljodid am Rückflusskühler mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Das überschüssige Isopropyljodid wurde abgedunstet und die Verbindung mit Äther ausgefällt. Analysenrein erhält man die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure. Man erhält so farblose derbe Krystalle, die sich bald etwas gelb färben und verwittern. Der Schmelzpunkt liegt wasserfrei bei 106° C.

Löslich ist die Verbindung in Wasser, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Wasserbestimmung.

0,4051 g Substanz wurden bei 100° getrocknet und ergaben einen Gewichtsverlust von 0,036 g.

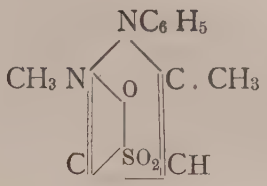
Berechnet	Gefunden:
$C_{14} H_{19} N_2 J + 2 H_2 O$:	
$H_2 O = 8{,}72\ \%$	$H_2 O = 8{,}88\ \%$

Jodbestimmung.

0,2025 g der wasserfreien Substanz gaben 0,1270 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 33{,}87\ \%$	$J = 33{,}84\ \%$

1-Phenyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxythiopyrazol.



Dieses Trioxyd des Thiopyrins wird erhalten durch Oxydation mit Chlor in wässeriger Lösung. Ich leitete zu diesem Zweck zirka ½ Stunde Chlor in eine kalte wässerige Thiopyrinlösung. Die Flüssigkeit färbte sich während des Verlaufs dieser Zeit intensiv gelb, ein Zeichen der eingetretenen Reaktion. Man hört mit dem Einleiten von Chlor auf, sobald die Reaktionsflüssigkeit wieder farblos geworden ist. Bei genügender Konzentration der wässerigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade scheidet sich nach dem Erkalten das Trioxyd in derben Krystallen ab, die öfters aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden und dann den Schmelzpunkt von 285° zeigten. Beim Schmelzen schwärzt sich die Masse.

Geringe Spuren von Chlor waren in der Verbindung stets enthalten und konnten trotz mehrfacher Krystallisation nicht entfernt werden.

Löslich ist dies Trioxyd in Wasser, Chloroform, Eisessig und Salzsäure, unlöslich in Äther.

Der chemische Vorgang bei dieser Reaktion ist folgender:

$$C_{11}H_{12}N_2S + 3Cl_2 + 3H_2O = C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 6HCl$$

Eine zweite Darstellungsweise ist die aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazols durch Behandeln mit schwefligsaurem Kali.

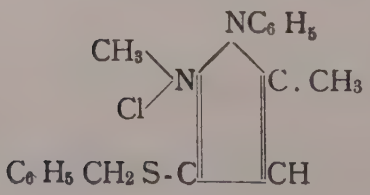
Das Jodmethylat des Chlorpyrazols wird in heissem Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Kalium im Überschuss hinzugefügt. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen nehmen zunächst eine violette Färbung an, welche bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade verschwindet. Ich dampfte zur Trockne ein und zog den erhaltenen Rückstand öfters mit Chloroform durch Kochen am Rückflusskühler aus. Die chloroformhaltige Lösung wurde vorsichtig abgedunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so farblose derbe Krystalle, die ebenfalls den Schmelzpunkt von 285 ° unter Zersetzung (Schwarzfärbung) zeigten. Das Trioxyd zeigte weder den Charakter einer Säure noch Base; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Schwefelbestimmung.

0,2224 g Substanz gaben 0,2087 g $BaSO_4$.

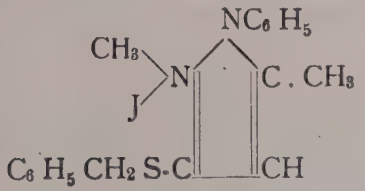
Berechnet:	Gefunden:
S = 12,69 %	S = 12,86 %

Chlorbenzylat des Thiopyrins.



Versetzt man Thiopyrin im Überschuss mit Benzylchlorid, so bildet sich nach einiger Zeit unter schwacher Erwärmung eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit wieder erstarrt. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt im Einschmelzrohr auf 100—105° 4 bis 5 Stunden lang erhitzt, es resultierte dann eine dicke, ölige, gelbe Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte. Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen, und, um das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen, hierauf im Scheidetrichter mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung, welche das überschüssige Benzylchlorid enthielt wurde nach völliger Klärung der beiden Flüssigkeiten, von der wässerigen Lösung, die das Chlorbenzylat enthält, getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das nach mehrtätigem Stehen im Exsikkator zu einer Krystallmasse erstarrte, der jedoch immer noch etwas Öl anhing. Dieselbe wurde deshalb übergeführt in das

Jodbenzoylat des Thiopyrins



indem ich das Chlorbenzylat in wenig Wasser löste und mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung vereinigte. Sofort erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von gelber Farbe. Dieser wurde mit

Äther gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Jodbenzylat in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 146°.

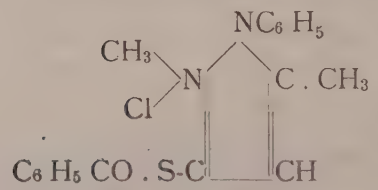
Die Verbindung löst sich in Alkohol, Wasser, Chloroform, Eisessig und ist unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1138 g Substanz gaben 0,0632 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 30,01 %	J = 29,86 %

Chlorbenzoylat des Thiopyrins.



Ebenso leicht wie Halogenalkyle lagern sich Säurechloride an das 5-Thiopyrin an. Fügt man zu einer kalten Lösung von Thiopyrin in Chloroform die berechnete Menge Benzoylchlorid, so tritt unter schwacher Erwärmung die Bildung des Chlorbenzoylats ein. Dasselbe wird aus der klaren Flüssigkeit auf Zusatz von Äther in feinen weissen Nädelchen abgeschieden, die mit Äther so lange gewaschen werden, bis der Geruch nach anhaftendem Benzoylchlorid verschwunden ist. Umkrystallisiert wird die Verbindung aus Chloroform unter Zusatz von Äther. Man erhält so farblose Nadeln, die bei 83° schmelzen, hygroskopisch sind und nach kurzer Zeit zu einer öligen Flüssigkeit zerfliessen. Die

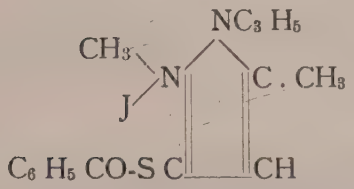
Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther.

Chlorbestimmung.

0,1870 g Substanz gaben 0,088 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,48 %	Cl = 11,59 %

Jodbenzoylat des Thiopyrins.



Löst man das oben beschriebene Chlorbenzoylat in einer gerade ausreichenden Menge Wasser und fügt eine konzentrierte Jodkaliumlösung hinzu, so geht die Bildung des Jodbenzoylats sofort vor sich, indem es sich als Öl ausscheidet, welches allmählich durch Reiben mit einem Glasstab fest wird: sollte dies nicht der Fall sein, so giesst man die überstehende Flüssigkeitsmenge ab und behandelt die ölige Masse mit Äther, worauf sie alsbald erstarrt. Zur Reindarstellung giesst man, wie schon erwähnt, die überstehende Flüssigkeit, die sowohl überschüssiges Jodkalium, wie Chlorkalium enthält, ab, wäscht gut nach und löst das Jodbenzoylat in Alkohol. Diese alkoholische Lösung wird zur weiteren Reinigung in Äther gegossen, wobei sich das Jodbenzoylat in farblosen Nädelchen ausscheidet. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol

umkrystallisiert. Das Jodbenzoylat ist löslich in Alkohol und heissem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser und Äther.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 163 °.

Jodbestimmung.

0,2170 g Substanz ergaben 0,1221 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 30,15 %	J = 30,27 %

II.

Pseudothiopyrin.

1-Phenyl 5-Methyl 3-Thiomethylpyrazol.

Das im vorigen Kapitel näher beschriebene Jodmethylat des Thiopyrins bildet die Grundlage für die Überführung des Letzeren in seine Pseudoverbindung.

Destilliert man das Jodmethylat des Thiopyrins im Vacuum, so tritt eine Umlagerung ein, indem sich das in der 2-Stellung befindliche Jodmethyl abspaltet, während die Pseudoverbindung überdestilliert. Der Vorgang bei dieser Destillation verläuft so, dass sich bei 60—70 ° Jodmethyl abspaltet, welches durch die Saugpumpe fortgerissen wird,

während bei 194° und 22 mm Druck oder 175° und 10 mm Druck reines Pseudothiopyrin als farb- und geruchloses Öl überdestilliert. Auf keine Weise konnte die ölige Flüssigkeit zum Erstarren gebracht werden, weder durch Reiben mit einem Glasstab, noch in einer Kältemischung. Sie erwies sich als frei von Jodmethylat, da sie sich klar mit Äther mischte, während etwa vorhandenes Jodmethylat als solches durch diesen ausgefällt worden wäre. Pseudothiopyrin ist löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Salzsäure; unlöslich in Wasser.

Die analysenreine Verbindung lässt sich auch bei gewöhnlichem Druck destillieren; bei 327° geht sie dann konstant als farblose, etwas unangenehm riechende Flüssigkeit über, ein Zeichen einer ganz geringen Zersetzung.

So hergestelltes Pseudothiopyrin nimmt dann bei längerer Aufbewahrung einen gelblichen Ton an, während der unangenehme Geruch verschwindet.

Schwefelbestimmung.

0,1531 g Substanz gaben 0,1766 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 15,68 %	S = 15,80 %

Salze des Pseudothiopyrins.

Während es bei dem Thiopyrin nicht gelang ein salzsaures Salz herzustellen, zeigt die Pseudoverbindung den Charakter einer stärkeren Base, indem es leicht eine derartige Verbindung bildet.

Salzsaures Salz des Pseudothiopyrins.

$(C_{11} H_{12} N_2 S . H Cl)$

Pseudothiopyrin wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure befreit.

Aus der öligen, dicken Flüssigkeit scheidet sich dann beim Erkalten das salzsaure Salz ab, welches mit Äther ausgewaschen und im Exsikkator über Natronkalk getrocknet wurde, um etwa anhaftende Salzsäure zu entfernen.

Eine weitere Methode, die ebenfalls gute Resultate gibt, ist die, dass man Pseudothiopyrin in wasserfreiem Äther löst und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung einleitet. Bei diesem Verfahren scheidet sich das salzsaure Salz sofort in schönen farblosen Nädelchen ab, die nach oben beschriebener Weise weiter behandelt werden. Das salzsaure Salz ist löslich in Alkohol, Salzsäure, Chloroform; unlöslich in Äther und schmilzt bei 132°. In Wasser ist das salzsaure Salz unlöslich, es zersetzt sich sofort in Salzsäure und Pseudothiopyrin, das sich als Öl abscheidet.

Chlorbestimmung.

0,1362 g Substanz gaben 0,083 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,76 %	Cl = 14,96 %

Platindoppelsalz des Pseudothiopyrins.

$(C_{11} H_{12} N_2 S HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O.$

Fügt man zu einer stark salzsauren alkoholischen Lösung von Pseudothiopyrin tropfenweise 10 % tige

Platinchloridlösung, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der allmählich krystallinisch wird. Um die Verbindung rein zu erhalten, filtriert man ab, wäscht gut nach und krystallisiert aus wenig Alkohol, dem viel Salzsäure zugesetzt wird, um. Es scheiden sich dann nach längerem Stehen gelbe Krystallnädelchen ab, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 130 °, (wobei Zersetzung eintritt). Das Salz ist löslich in Alkohol und Salzsäure.

Krystallwasserbestimmung.

0,1991 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100 ° einen Gewichtsverlust von 0,0083 g.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 4{,}22\ \%$	$H_2O = 4{,}16\ \%$

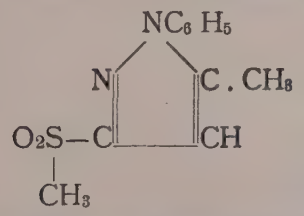
Platinbestimmung.

0,1908g des entwässerten Salzes hinterliessen 0,0456g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 23{,}74\ \%$	$Pt = 23{,}89\ \%$.

Sulfon des Pseudothiopyrins.

1-Phenyl 5-Methyl 3-Oxythiomethylpyrazol.



Bei der Oxydation von Pseudothiopyrinmit Kaliumpermanganat, erhält man als Endprodukt ein Sulfon.

Ich arbeitete zu diesem Zweck in essigsaurer Lösung, indem ich Pseudothiopyrin in Eisessig löste und festes gepulvertes Kaliumpermanganat in geringem Überschuss hinzufügte bis die rote Farbe nicht mehr verschwand.

Da hierbei nicht, wie in der 5-Reihe, eine Selbsterwärmung eintrat, so erwärmte ich kurze Zeit auf dem Wasserbade und fügte hierauf circa die 5fache Menge Wasser hinzu. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich der gebildete Braunstein ab. Ich filtrierte letzteren während die Flüssigkeit noch möglichst heiss war, da das Sulfon in kalter verdünnter Eisessiglösung schwer löslich ist und somit schon jetzt auskrystallisieren konnte, ab, und engte das wässerige, essigsaure Filtrat auf dem Wasserbade ein. Bei genügender Konzentration schieden sich dann farblose prächtige Nadeln ab, die sich als völlig rein erwiesen.

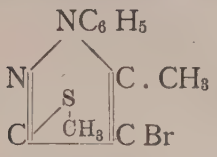
Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Salzsäure, Chlorform; unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Essigsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 105 °.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1314 g Substanz gaben 0,269 g CO_2 und 0,064 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,93 %	C = 55,80 %
H = 5,09 %	H = 5,46 %.

4. Brompseudothiopyrin.



Behandelt man Pseudothiopyrin mit Brom, so erhält man ein Monobromsubstitutionsprodukt, indem das H-Atom der 4-Stellung durch Brom ersetzt wird

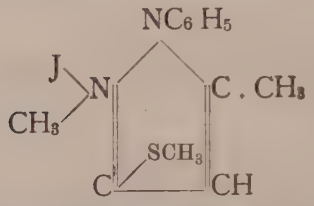
Ich verfuhr so, dass ich Pseudothiopyrin in Chloroform löste und eine Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Rotfärbung hinzufügte Diese mit einer starken Erwärmung verbundene Erscheinung kennzeichnete die vollzogene Reaktion. Die chloroformhaltige Lösung des Bromids wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei eine feste rotbraun gefärbte Krystallmasse hinterblieb Dieselbe wurde mit heissem Wasser übergossen und solange erwärmt, bis die durch das aufgenommene überschüssige Brom gelbgefärbte wässerige Lösung farblos wurde. Es schied sich hierbei ein gelbliches Öl ab, welches beim Erkalten durch Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Dasselbe wurde aus heissem Alkohol, dem Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt von 107 ° zeigten. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; unlöslich in Wasser. Mit Silbernitratlösung entsteht keine Fällung von Bromsilber; ein Beweis, dass das Brom in die 4-Stellung getreten ist.

Brombestimmung.

0,1192 g Substanz gaben = 0,0797 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 28,27 %	Br = 28,44 %

Jodmethylat des Pseudothiopyrins.



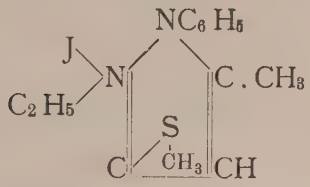
Während bei dem Thiopyrin die Bildung des Jodmethylats schon in der Kälte erfolgt, tritt bei der Pseudoverbindung die Anlagerung von Jodmethyl nicht so leicht ein. Ich erhitzte Pseudothiopyrin mit Jodmethyl in geringem Überschuss im Einschmelzrohr 4—5 Stunden lang auf 100—110 °. Der rotbraun gefärbte Rohrinhalt, der flüssig war, wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, um das überschüssige Jodmethyl zu entfernen, und schliesslich das Jodmethylat mit Äther ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde letzteres mehrmals in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Ich erhielt so farblose Nädelchen, die sich identisch erwiesen mit dem Jodmethylat des Thiopyrins und denselben Schmelzpunkt zeigten, nämlich 168 °.

Jodbestimmung.

0,1148 g Substanz gaben 0,0785 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,66 %	36,80 %

Jodaethylat des Pseudothiopyrins.



In analoger Weise wie das Jodmethylat bildet sich auch das Jodäthylat des Pseudothiopyrins, indem ich Pseudothiopyrin mit einem geringen Überschuss von Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 100—110° 4—5 Stunden lang erhitzte. Der Rohrinhalt war dunkelbraun gefärbt. Das überschüssige Jodäthyl wurde abgedunstet und das Äthylat mit Äther ausgefällt. Es zeigte sich dunkelbraun gefärbt und wurde hier zunächst das Alkohol-Äther-Verfahren zur Reinigung angewendet. Analysenrein wurde die Verbindung erhalten durch Umkrystallisation aus Wasser, dem einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt wurden. Es schieden sich farblose Krystalle aus, die bei 148° schmolzen. Löslich ist die Verbindung in Wasser, Alkohol, Chloroform; unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

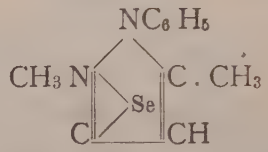
0,1250 g Substanz gaben 0,0811 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,18 %	J = 35,04 %.

III.

Selenopyrin.

1-Phenyl -2,5-Dimethyl -2,3-Selenopyrazol.



Zur Darstellung des 3-Selenopyrins benutzte ich einen Apparat, der dem von Stein, bei der Herstellung des 2-5 Selenopyrazols benutzten, sehr ähnlich war.

Als Grundlage für die Darstellung des Selenopyrins diente auch hier entweder das Chlormethylat oder das Jodmethylat des 1-Phenyl 5-Methyl 3-Chlorpyrazols. Zunächst stellte ich mir Seleneisen her, indem ich aequivalente Mengen fein gepulvertes Selen und Eisen mischte und im Eisentiegel erhitzte. — Sobald die ganze Masse erglühte, war auch die Bildung des Seleneisens beendet. Der ganze Apparat wird folgendermassen beschickt:

In A kommt das Seleneisen, welches mit etwas Wasser angerieben wird, um ein Zusammenbacken zu verhindern, in a die konzentrierte Salzsäure. B dient als Waschflasche für den entwickelten Selenwasserstoff. C enthält die berechnete Menge Kalilauge, c die Lösungen des Chlormethylats oder Jodmethylats des 3-Chlorpyrazols. D enthält die berechnete Menge Kalilauge, um einerseits etwa überschüssigen Selenwasserstoff aufzunehmen, anderer-

seits den bei der Reaktion frei werdenden Selenwasserstoff zu absorbieren.

Hierauf wurde der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt. Lässt man nun tropfenweise die Salzsäure zu dem Seleneisen zufliessen, so beginnt sofort die Entwicklung von Selenwasserstoff. Dieser wird in der Waschflasche von etwa mitgerissener Salzsäure befreit und nun von der Kalilauge in C absorbiert. Letztere färbt sich bei zunehmender Aufnahme gelb bis gelbbraun. Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, leitet man noch einen Wasserstoffstrom durch den Apparat, um allen Selenwasserstoff überzutreiben, und lässt nun zu dem gebildeten Selenkalium die Lösungen der oben erwähnten Verbindungen zufliessen. Die Wirkung ist hierbei eine verschiedene. Benutzt man zur Darstellung des Selenopyrins das Chlormethylat des Chlorpyrazols, so geht die Bildung des Selenopyrins unter sehr lebhafter Reaktion sofort vor sich. Selenwasserstoff entweicht und wird von der vorgelegten Kalilauge absorbiert, während Selenopyrin sich in farblosen Blättchen abscheidet. Will man auf dem Wege über das Jodmethylat des Chlorpyrazols zum Ziel gelangen, so ist die Reaktion eine langsamere. Die mit dem Selenkalium vereinigte Flüssigkeitsmenge färbt sich zunächst grau, dann gelb, und allmählich scheidet sich Selenopyrin ab, indem ebenfalls Selenwasserstoff entweicht.

Unterstützen kann man den Verlauf der Reaktion noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Hierauf wird noch längere Zeit ein lebhafter Wasser-

stoffstrom durch den Apparat geleitet, um allen Selenwasserstoff in die vorgelegte Kalilauge überzutreiben, und zu gleicher Zeit das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade erwärmt, um ein Verstopfen der Zuleitungsröhren des Wasserstoffs durch ausgeschiedenes Selenopyrin zu verhindern. Nach dem Erkalten scheidet sich alsdann letzteres in farblosen, bis schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die Darstellung des Selenopyrins aus dem Jodmethylat des Chlorpyrazols hat den Nachteil, dass letzteres auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb nur mit kleineren Mengen gearbeitet werden kann. Andererseits ist diese Methode die weniger kostspieligere und schnellere.

Die Mutterlauge zeigte sich durch ausgeschiedenes Selen stets braun gefärbt, durch längere Beleuchtung in der Sonne scheidet sich dann das Selen elementar ab und kann wieder zur Herstellung von Seleneisen benutzt werden. Selenopyrin wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser völlig rein in farblosen Krystallblättchen erhalten. In grösseren Krystallen erscheint die Färbung etwas gelblich.

Die Gleichung, nach welcher sich oben geschilderter Prozess abspielt, ist folgende:

1. $C_{11} H_{12} N_2 Cl_2 + 2\,K\,Se\,H$
$= 2\,K\,Cl + C_{11} H_{12} N_2 Se + H_2 Se$
2. $C_{11} H_{12} N_2 Cl\,J + 2\,K\,Se\,H = K\,Cl$
$+ K\,J + C_{11} H_{12} N_2 Se + H_2 Se.$

Dieses Selenopyrin zeigt rein den Schmelzpunkt von 168 °.

Mit Eisenchlorid giebt es die Antipyrinreaktion nicht, fügt man jedoch zu Selenopyrin etwas schweflige Säure, so entsteht sofort eine gelbe krystallinische Fällung, analog wie beim Thiopyrin, je nach der Konzentration der Selenopyrinlösung erscheint dieselbe rein gelb bis weisslich gelb.

Selenopyrin ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther. Die heisse wässerige und alkoholische Lösung hat stets eine gelbe Farbe.

Eine 1% wässrige salzsaure Lösung von Selenopyrin gab folgende charakteristische Reaktionen:

Mit Eisenchlorid = keine Färbung.
„ Schwefl. Säure = gelben krystallinischen Niederschlag.
„ Platinchlorid = gelben Niederschlag.
„ Quecksilberchlorid = reichlich weissen, fein krystall. Niederschlag.
„ Ferrocyankalium = gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste, beim Erkalten wieder ausschied.
„ Pikrinsäure = gelbe Trübung, beim Erwärmen löslich.
„ Zinnchlorid = reichlich gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballte und zu einem Öl schmolz.
„ Ferricyankali = keine Fällung, nur Grünfärbung.
„ Molybdänsaurem Ammon = gelbe Färbung, die beim Erwärmen weiss wurde.

Die Selenbestimmung wurde nach der von A. Michaelis ausgearbeiteten exakten Methode ausgeführt, die ausgezeichnete Resultate liefert.

0,1598 g Substanz gaben 0,0501 g Selen.

Berechnet:	Gefunden:
Se = 31,47 %	Se = 31,35 %.

Selenopyrin zeigt den Charakter einer schwachen Base. Ein salzsaures Salz konnte nicht hergestellt werden, dagegen das

Platindoppelsalz.

$(C_{11}\ H_{12}\ N_2\ Se\ HCl)_2\ Pt\ Cl_4$.

Löst man Selenopyrin in verdünnter Salzsäure auf und fügt hierzu tropfenweise Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag aus. Durch häufiges Waschen mit Wasser und Alkohol wird er vom anhaftenden Platinchlorid gereinigt und auf Tontellern im Exsikkator getrocknet. Er erwies sich als vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, bei hoher Temperatur sintert sie zusammen.

Platinbestimmung.

0,2462 g Substanz gaben 0,0529 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,29 %	21,48 %

Quecksilberdoppelsalz des Selenopyrins.

$C_{11}\ H_{12}\ N_2\ Se,\ Hg\ Cl_2$

Fügt man zu einer salzsauren Lösung von Selenopyrin Quecksilberchloridlösung im Überschuss, so

scheidet sich sofort ein farbloser, fein krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen zusammenballt. Man filtriert diesen ab, wäscht gut mit heissem Wasser und Alkohol nach, um etwa anhaftendes Quecksilberchlorid zu entfernen, und trocknet auf Tontellern im Exsikkator. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, löslich in verdünnter Salpetersäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 198 °.

Quecksilberbestimmung.

0,2402 g Substanz gaben 0,1062 Hg S.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 38,3 %	Hg = 38,5 %

Jodwasserstoffsaures Salz des Selenopyrins.

Wird Selenopyrin in viel heissem Wasser gelöst und hierzu konzentrierte Jodwasserstoffsäure hinzugefügt, so scheidet sich nach einiger Zeit das Salz in gelbgefärbten Krystallnädelchen aus. Dieselben werden zwischen Filtrierpapier getrocknet, auf dem Tonteller zerrieben und sofort analysiert. Da die Verbindung sehr leicht zersetzlich ist, war ein Umkrystallisieren nicht möglich. Die Analyse konnte deshalb auch keine genauen Zahlen ergeben.

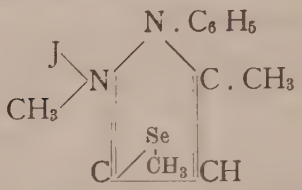
Jodwasserstoffsaures Selenopyrin ist löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183 °.

Jodbestimmung.

0,1725 g Substanz gaben 0,1056 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,4 %	J = 32,97 %

Jodmethylat des Selenopyrins.



In gleicher Weise, wie das Thiopyrin mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung ein Additionsprodukt liefert, geht auch beim Selenopyrin die Bildung eines Jodmethylats sofort vor sich.

Zur Darstellung wurde das gepulverte Selenopyrin mit Jodmethyl zusammengebracht und dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das überschüssige Jodmethyl wurde verdunstet und das Jodmethylat mit Äther ausgewaschen. Die fast reine Verbindung wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisiert.

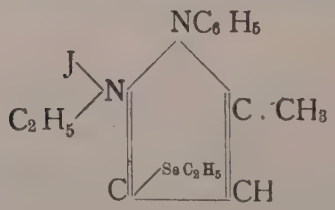
Das Jodmethylat ist löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 180 °.

Jodbestimmung.

0,2415 g Substanz gaben 0,1431 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,2 %	J = 31,95 %

Jodaethylat des Selenopyrins.



Während beim Thiopyrin sich das Jodaethylat nur bei höherer Temperatur bildet, geht hier die Anlagerung von Jodaethyl schon in der Kälte vor sich. Selenopyrin wurde mit letzterem in geringem Überschuss verrieben, wobei sich das Jodaethylat unter schwacher Temperaturerhöhung bildete, und hierauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene Jodaethylat wurde hierauf mit Äther ausgefällt.

Erhitzt man Selenopyrin mit Jodaethyl 3 bis 4 Stunden lang im Einschmelzrohr, so resultiert ein gelbbraun gefärbtes Öl, welches beim Übergiessen mit Äther fest wird, aus dem aber nicht so leicht ein reines Jodaethylat zu erhalten war.

Die Reindarstellung gelang in beiden Fällen besser durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther, als durch Umkrystallisieren aus Wasser, da in letzterem Falle sehr leicht wieder ein öliger Körper resultierte.

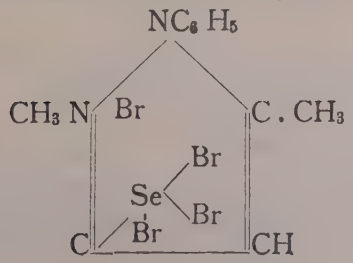
Das Jodaethylat bildet farblose Nädelchen, schmilzt bei 132 °, und ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1598 g Substanz gaben 0,0916 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,11 %	J = 30,91 %

Tetrabromid des Selenopyrins.



Lässt man auf eine Lösung von Selenopyrin in Chloroform Brom einwirken, so tritt unter starker Erwärmung eine Anlagerung von letzterem ein. Reibt man das Reaktionsprodukt mit einem Glasstabe, so erstarrt es zu einem rotgefärbten Krystallbrei. Derselbe wird zerrieben, mit Äther gewaschen, um anhaftendes Brom zu entfernen und über Natronkalk getrocknet. Da dies Bromid, welches sich nach der Analyse als ein Tetrabromid auswies, ohne Zersetzung nicht umkrystallisiert werden konnte, so konnte es bei der Analyse keine scharfen Zahlen liefern.

Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Äther.

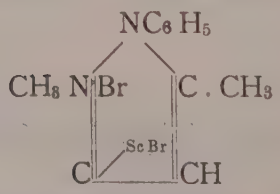
Der Schmelzpunkt liegt bei 69 °

Brombestimmung.

0,1700 g Substanz gaben 0,2232 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 56,1 %	55,76 %

Dibromid des Selenopyrins.



Zur Gewinnung des Dibromids wurde das oben beschriebene Tetrabromid in heissem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedunstet, wobei freies Brom entwich. Die hinterbliebene, rotbraungefärbte Krystallmasse wurde aus

absolutem heissem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 174°. Wird das Tetrabromid mit Alkohol erwärmt, so zersetzt es sich ebenfalls unter Abscheidung von freiem Brom, welches den Alkohol zu Aldehyd oxydiert.

Auch das so erhaltene Dibromid zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 174°.

Löslich ist das Dibromid des Selenopyrins in heissem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther.

Brombestimmung.

I. 0,1970 g Substanz gaben 0,1794 g Ag Br.
II. 0,1900 g Substanz gaben 0,1758 g Ag Br.

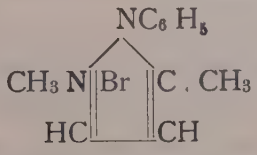
Berechnet:	Gefunden:
2 Brom	I. 38,73 %
Br = 38,9 %	II. 39,09 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1878 g Substanz gaben: CO_2 0,2224 g; H_2O 0,0478 g.

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,11 %	C = 32,30 %
H = 2,91 „	H = 2,82 „

Brommethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols.



Schüttelt man das Dibromid des Selenopyrins mit einer konzentrierten, wässerigen Sodalösung,

so geht dasselbe unter Entfärbung allmählich in Lösung. Plötzlich scheiden sich aber weisse, flimmernde Krystalle ab, die aus reinem Selenopyrin bestehen. Die Identität desselben wurde durch den Schmelzpunkt 168 ° und die Reaktion mit schwefliger Säure nachgewiesen. Das wässerige stark sodahaltige Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und öfters mit heissem Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren blieb eine grau-weisse Krystallmasse zurück, welche in wasserfreiem Alkohol gelöst und öfters mit Äther ausgefällt wurde. Ich erhielt so farblose, sehr kleine Krystallnadeln, welche der Analyse nach das Brommethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols ergaben.

Stickstoffbestimmung.

0,1052 g Substanz gaben bei 20 ° C und 763 mm Barom. = 10,4 ccm N.

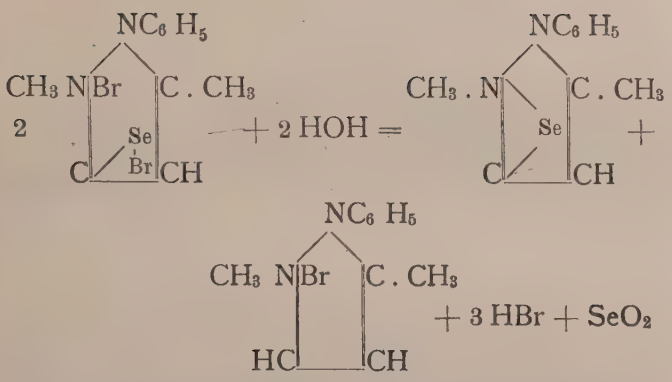
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,2 %	N = 11,36 %

Brombestimmung.

0,1688 g Substanz gaben 0,1244 g Ag Br.

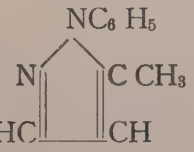
Berechnet:	Gefunden:
Br = 31,6 %	31,33 %

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol Wasser und Chloroform; unlöslich in Äther. Der chemische Prozess, der sich bei dieser interessanten Reaktion abspielt, wird leicht verständlich, wenn man vorstehende Gleichung betrachtet:



In der Tat entsprechen auch die gefundenen Umsetzungsprodukte den in der Gleichung enthaltenen Verbindungen. Brom konnte als Bromnatrium, Selen als selenigsaures Natrium nachgewiesen werden.

1-Phenyl 5-Methylpyrazol.



Destilliert man das Brommethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols bei gewöhnlichem Druck, so findet bei niederer Temperatur zunächst Abspaltung von Brommethyl statt, welches sich in einer vorgelegten Kältemischung verdichtet. Bei einer Temperatur von 255—260° ging dann konstant eine ölige, hellgelb gefärbte Flüssigkeit von unangenehm chinolinartigem Geruch über, dessen Eigenschaften dem 1-Phenyl-5-Methylpyrazol entsprachen. Auf Zusatz von Äther schied sich noch unverändertes Brommethylat ab, das durch Filtration entfernt wurde.

Die ätherische Lösung wurde vorsichtig vom Äther befreit und nochmals destilliert; jetzt ging die Verbindung konstant bei 255° über. Die Verbindung enthielt jedoch noch etwas Brom, welches bei der geringen Menge von Substanz, die mir zur Verfügung stand, nicht zu entfernen war. Infolgedessen liessen die analytischen Zahlen zu wünschen übrig.

Stickstoffbestimmung.

0,1180 gr Substanz ergab bei 21° C und 768,5 mm Barom. = 18,0 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,7 %	N = 17,55 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1832 g Substanz gaben 0,4994 g CO_2 und 0,104 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,94 %	C = 74,34 %
H = 6,33 „	H = 6,33 „

Brombestimmung.

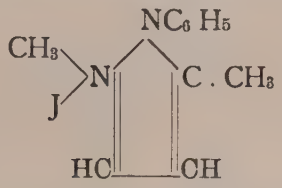
0,1604 g Substanz gaben = 0,0082 g Ag Br.; gefunden = 2,12 %.

Resultate der Analyse:

C =	74,34 %
H =	6,33 „
N =	7,55 „
Br =	2,12 „
	100,34 %

Das bei der Zersetzung des Brommethylats verdichtete Gas siedete schon bei Handwärme und brannte mit grüngesäumter Flamme. Es lag also in demselben Brommethyl vor.

Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazols.



Näher charakterisiert wurde das 1-Phenyl-5-Methylpyrazol durch die Bildung seines Jodmethylats. 1-Phenyl-5-Methylpyrazol wurde in Methylalkohol gelöst und mit einem geringen Überschuss von Jodmethyl im Einschmelzrohr 4—5 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Die in dem Rohr ausgeschiedenen Krystalle wurden in der Mutterlauge gelöst, der Methylalkohol sowie das überschüssige Jodmethylat verdunstet und das Jodmethylat mit Äther gefällt. Zur weiteren Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und in Äther gegossen, wobei es sich in farblosen Nädelchen ausschied. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besass die Verbindung nicht, über 270° zersetzte sie sich, gegen 296° spaltete sich Jodmethyl ab.

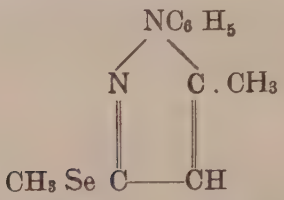
Löslich ist dieses Jodmethyl in Wasser und Alkohol; unlölich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1520 g Substanz gaben = 0,1128 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 40,2 %	J = 39,93 %

Pseudoselenopyrin.



Im Prinzip gleicht die Darstellung des Pseudoselenopyrins der des Pseudothiopyrins vollständig. Auch in diesem Falle muss man den Umweg über das Jodmethylat des Selenopyrins einschlagen, um zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Denn versucht man Selenopyrin für sich zu destillieren, so tritt unter Zersetzung Schwarzfärbung des Destillats ein, ein Umstand, der das Destillationsprodukt zur Weiterverarbeitung nicht tauglich erscheinen lässt. Destilliert man das Jodmethylat des Selenopyrins, dessen Herstellung im vorigen Abschnitt näher beschrieben ist, im Vakuum, so spaltet sich auch hier bei 50—60° Jodmethyl ab, welches durch die Saugpumpe entweicht, während der Druck sehr sinkt. Nach erfolgter völliger Abspaltung von Jodmethyl steigt das Thermometer sehr rasch, und bei 195° mit 13 mm Druck geht dann ein hellgelb gefärbtes Öl über, dessen Geruch an den des Knoblauchs erinnert. Durch nochmalige Destillation im Vakuum konnte die Verbindung völlig rein erhalten werden. Reines Pseudoselenopyrin lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Salzsäure; unlöslich in Wasser. Es zeigt den Charakter einer Base.

Allgemeine Reaktionen des Pseudoselenopyrins in schwach salzsaurer Lösung:

Mit wässerigem Platinchlorid: gelbe Fällung.

„ „ Ferrocyankalium: weisse Fällung.

„ „ Quecksilberchlorid: weisser Niederschlag; in der Hitze in der Fällungsflüssigkeit löslich; ferner in Alkohol, Äther, Salpetersäure, Benzol.

„ wässeriger Pikrinsäure: keine Fällung.

„ „ Molybdänsäure: gelber Niederschlag.

„ wässerigem Ammoniak: im Überschuss des Fällungsmittels lösslich.

„ wässerigem Ferricyankalium: rein gelbliche Fällung, die sich beim Schütteln zusammenballt; löslich in Äther, Alkohol, Chloroform.

Selenbestimmung.

0,2124 g Substanz gaben 0,06665 g Se.

Berechnet:	Gefunden:
Se = 31,47 %	31,30 %

Salze.

Auch beim Pseudoselenopyrin gelingt es leichter Salze zu bilden als beim Selenopyrin. So konnte hergestellt werden:

Das salzsaure Salz.

$C_{11} H_{12} N_2 Se . HCl$.

Löst man Pseudoselenopyrin in konzentrierter Salzsäure auf, und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich aus der öligen Flüssigkeit die Krystalle des salzsauren Salzes ab,

welche mit Ather gewaschen wurden, um alle anhaftende Salzsäure zu entfernen. Man trocknet im Exsikkator über Natronkalk kurze Zeit. Das Salz ist löslich in Alkohol, Chloroform; unlöslich in Äther, Benzol. Mit Wasser zersetzt es sich sofort in Salzsäure und Pseudoselenopyrin; die Analyse wurde deshalb im Einschmelzrohr vorgenommen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 135°.

Chlorbestimmung.

0,189 Substanz gaben = 0,096 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,34 %	Cl = 12,54 %

Platindoppelsalz des Pseudoselenopyrins.

$(C_{11} H_{12} N_2 Se H Cl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2 O$.

Pseudoselenopyrin wird in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und tropfenweise Platinchlorid hinzugefügt. Sofort scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und aus letztetem unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert wird. Man erhält so mikrokrystallinische Massen. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, sintert vielmehr bei höherer Temperatur zusammen unter Zersetzung.

Krystallwasserbestimmung.

0,2456 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0095 g H_2O.

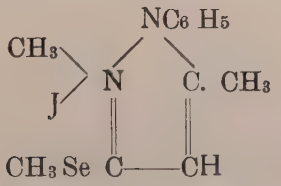
Berechnet für $2 H_2 O$:	Gefunden:
$H_2 O$ = 3,8 %	$H_2 O$ = 3,9 %

Platinbestimmung.

0,2361 g Substanz (trocken) hinterliessen 0,053 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,29 %	Pt = 21,39 %

Jodmethylat des Pseudoselenopyrins.



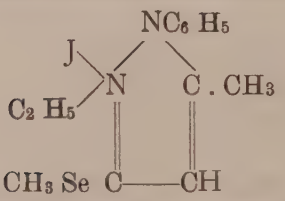
Während Jodmethyl mit reinem Selenopyrin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Reaktion ein Methylat bildet, ist bei seiner Pseudoverbindung eine grössere Wärmemenge notwendig, um die analoge Verbindung zu erzielen. Pseudoselenopyrin wurde in Methylalkohol gelöst und mit einem geringen Überschuss von Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 105—110 ° 4—5 Stunden lang erhitzt Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohr prächtige derbe Krystalle und zugleich war starker Druck zu konstatieren. Ich dunstete den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl ab und fällte das Jodmethylat mit Äther. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure schieden sich farblose Nadeln aus, die sich als analysenrein erwiesen. Löslich ist die Verbindung in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt auch hier bei 180 °. Das Jodmethylat erwies sich also als identisch mit dem des Selenopyrins.

Jodbestimmung.

0,1702 g Substanz gaben 0,1014 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,2 %	J = 32,08 %

Jodaethylat des Pseudoselenopyrins.



In analoger Weise wie beim vorher näher beschriebenen Jodmethylat, vollzieht sich auch die Bildung des Jodäthylats des Pseudoselenopyrins.

Lässt man auf Pseudoselenopyrin Jodäthyl in geringem Überschuss bei einer Temperatur von 110—115 ° 4—5 Stunden lang im Einschmelzrohr einwirken, so erhält man eine ölige Reaktionsmasse. Dieselbe wurde vom überschüssigen Jodäthyl befreit und in Alkohol gelöst, woraus sie durch Äther gefällt wurde. Da auch hier ein Umkrystallisiern aus Alkohol oder Wasser wegen der sehr grossen Löslichkeit in diesen Mitteln nicht möglich war, andererseits auch die Verbindung sich bei etwaigem Einengen des Lösungsmittels stets als Öl wieder ausschied, so musste sie zur völligen Reindarstellung oft in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt werden, bis reinweisse Nädelchen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 110 °.

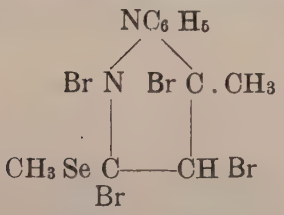
Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,1568 g Substanz gaben 0,0905 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 31,11 %	J = 31,03 %

Tetrabromid des Pseudoselenopyrins.



Lässt man auf eine Lösung von Pseudoselenopyrin in Chloroform Brom einwirken, welches ebenfalls durch Chloroform verdünnt war, so tritt auch hier unter Erwärmung eine Anlagerung von Brom ein. Während aber bei dem Selenopyrin die Reaktionsmasse durch Reiben mit einem Glasstab sofort zu einem Krystallbrei erstarrte, scheidet sich hier das gebildete Bromid als gelbbraun gefärbtes Öl ab. Das Chloroform sowie das überschüssige Brom wurden abgedunstet und das zurückbleibende Öl längere Zeit mit einem Glasstab gerieben, wobei es zuerst dickflüssig und schliesslich fest wurde. Das erhaltene gelbbraune Reaktionsprodukt wurde mit Äther gewaschen und durch Trocknen über Natronkalk und Paraffin die letzten Reste von freiem Brom und Chloroform entfernt.

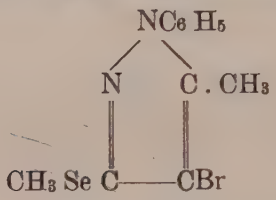
Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Äther und Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 191 °. Die Analyse wurde im Einschmelzrohre durch Erhitzen auf 200 ° vorgenommen.

Brombestimmung.

0,2241 g Substanz gaben = 0,2976 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 56,1 %	56,4 %

Monobromid des Pseudoselenopyrins.



Kocht man das vorher beschriebene Tetrabromid des Pseudoselenopyrins mit viel Wasser, so tritt allmählich Entfärbung unter Abspaltung von freiem Brom ein. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich sofort ein farbloser, krystallinischer Körper ab, der das Monobromid des Pseudoselenopyrins vorstellt.

Durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung wird der Körper nach einfger Zeit in farblosen Nadeln rein erhalten. Kocht man das Tetrabromid des Pseudoselenopyrins mit Sodalösung, so scheidet sich ein gelber, harziger Körper aus. Derselbe wurde aus Benzol umkrystallisiert und erwies sich ebenfalls als das Monobromid des Pseudoselenopyrins. Löslich sind die Verbindungen in Alkohol, Chloroform, Benzol; sehr schwer löslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 178—180 ° unter Zersetzung.

Brombestimmung.

0,171 g Substanz gaben = 0,0970 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 24,2 %	Br = 24,09 %

Tabellarische Übersicht

der

analogen Verbindungen

des

5- und 3-Thio- und Selenopyrins

sowie der

entsprechenden Pseudoverbindungen.

5 Thiopyrin.

	Schmpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Thiopyrin	166°	In kaltem Wasser mässig leicht, in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform Säuren leicht	Mit $Fe_2 Cl_6$ keine Färbg. mit schwefliger Säure gelber Niederschlag
Salzsaures Salz	128°	in Wasser sehr leicht löslich	
Platinsalz	215°		2 Molek. Kristallwasser
Jodmethylat	192°	leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther	1 Molekül Kristallwasser
Jodaethylat	157 – 159°	löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther	
Jod-isopropylat	170 – 172°	löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther	1 Molekül Kristallwasser
Oxyd	293°	löslich in Wasser und Eisessig und schwer in Alkohol, unlöslich in Äther	seidenartige farblose Nadeln

3 Thiopyrin

	Schmpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Thiopyrin	136°	In kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Säuren; unlöslich in Äther, Ligroin	keine Färbg. mit Fl_2H_6; mit schwefliger Säure gelber Niederschlag
Salzsaures Salz		in fester Form nicht zu erhalten	
Platinsalz	240°		kein Kristallwasser
Jodmethylat	168°	löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther	
Jodäthylat	121°	sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther	
Jod-isopropylat	99°	löslich in kaltem Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther	2 Moleküle Kristallwasser
Oxyd	285°	löslich in Wasser, Salzsäure, Chloroform; unlöslich in Äther	farblose derbe Kristalle

5 Pseudothiopyrin.

	Schmpt. od. Siedpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Pseudothiopyrin	Bei gew. Druck 306—307° 16mm-172° 11mm-165°	Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Salzsäure; unlöslich in Wasser	farbloses Öl
Salzsaures Salz	103°	löslich in Alkohol, Salzsäure, Chloroform	Durch Wasser zersetzt
Jodaethylat	200°	leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther	
Brommethylpseudothiopyrin	52°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser	Durchsichtige Kristalle
Platin-Doppelsalz	160°	löslich in heissem Wasser Alkohol, verdünnter Salzsäure	2 Moleküle Kristallwasser
Sulfon	89—90°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; unlöslich in Wasser; schwer löslich in kalter verdünnter Essigsäure	weisse Blättchen

3 Pseudothiopyrin.

	Schmpt. od. Siedpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Pseudothiopyrin	Bei gew. Druck = 327° 22mm-194° 10mm-175°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Salzsäure; unlöslich in Wasser	farbloses Öl
Salzsaures Salz	132°	löslich in Alkohol, Chloroform, verdünnter Salzsäure; unlöslich in Äther	durch Wasser zersetzt
Jodäthilat	119—120°	sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther	
Brommethylpseudothiopyrin	107°	löslich in Alkohol, Chloroform; unlöslich in Wasser	farblose Nadeln
Platin-Doppelsalz	130°	in salzsäurehaltigem Alkohol	2 Moleküle Kristallwasser
Sulfon	105°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kalter verdünnter Essigsäure	farblose Nadeln

5 Selenopyrin.

	Schmpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Selenopyrin	168°	schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, fast unlöslich in Äther.	keine Färbung mit Eisenchlorid. Mit schwefliger Säure gelber Niederschlag
Salzsaures Salz		nicht erhalten	
Platindoppelsalz	250° unter Zersetzg.	unlöslich in allen Lösungsmitteln	
Quecksilberdoppelsalz	240°	unlöslich in Wasser, Alkohol, Cloroform, löslich in verdünnter Salpetersäure	
Jodmethylat	197°	leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther	
Jodäthylat	152°	löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther	
Tetrabromid	139°	löslich in Wasser, heissem Alkohol und Chloroform	Spaltet b. Erhitzen mit Wasser 2 Brom ab
Dibromid	236°	löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform	

3 Selenopyrin.

	Schmpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Selenopyrin	168°	sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, unlösl. in Äther	Gelber Niederschlag mit schwefliger Säure. Mit Eisenchlorid keine Färbung
Salzsaures Salz		in fester Form nicht erhalten	
Platindoppelsalz		unlöslich in allen Lösungsmitteln	
Quecksilberdoppelsalz	198°	unlöslich in Wasser, Alkohol löslich in verdünnter Salpetersäure	
Jomethylat	180°	löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther	
Jodäthylat	132°	Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther	
Tetrabromid	69°	löslich in Wasser, Chloroform, unlöslich in Äther	zersetzt sich durch Kochen mit Wasser oder Alkohol
Dibromid	174°	löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther	durch Soda in der Kälte zersetzt in das Brommethylat des 1-Phenyl 5-Methyl-Pyrazols des Selenopyrins

5 Pseudoselenopyrin.

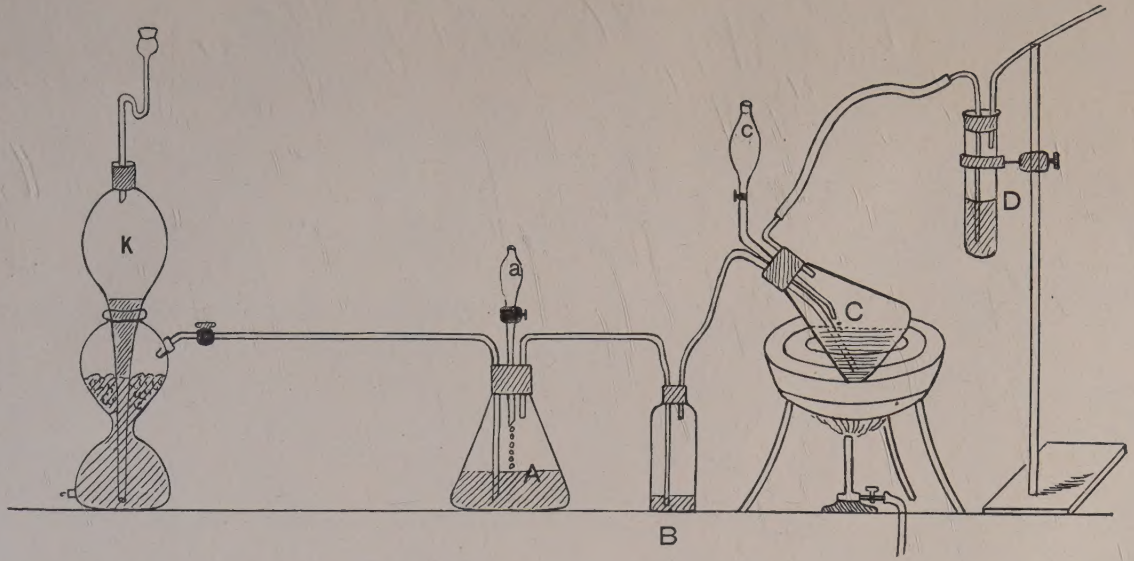
	Schmpt. od. Siedpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Pseudoselenopyrin	Druck 11 mm 181°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Säuren, unlöslich in Wasser	hellgelbes Öl
Salzsaures Salz		löslich in Alkohol, Salzsäure	wird durch Wasser zersetzt
Platindoppelsalz	147° sintert zusammen	löslich in heissem Alkohol	
Jodäthylat	185°	leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther	
Monobromid	146°	löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser	Goldgelbe Blättchen

3 Pseudoselenopyrin.

	Schmpt. od. Siedpt.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaften
Pseudoselenopyrin	Druck 13 mm 195°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Salzsäure, unlöslich in Wasser	hellgelbes Öl
Salzsaures Salz	135°	löslich in Alkohol, Salzsäure, unlöslich in Äther	durch Wasser zerzetzt
Platindoppelsalz	sintert zusammen	löslich in salzsäurehaltigem Alkohol	
Jodäthylat	110°	sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther	
Monobromid	178—181°	löslich in Alkohol; sehr schwer löslich in heissem Wasser; unlöslich in Äther	weisse Nadeln

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die freundliche Überlassung des Themas und das dem Fortgange der Arbeit jederzeit gewidmete grosse Interesse, sowie für die vielen wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank abzustatten.


K
a
A
B
c
C
D